

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



N° 837.629

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C 05 L / E 01 C

Mis en lecture le 16 - 7 - 1976

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 16 janvier 1976 à 14 h. 30*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Société Anonyme dite: NAPHTACHIMIE,

203, rue du Faubourg, Saint-Honoré, 75008 Paris (France),

repr. par l'Office Biebuyck à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Enduits de surfacage pour sols,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en France le 16 janvier 1975, n° 75 01 223.

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 16 juillet 1976.

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur général.

R. RAUX

N 10 316

EN 97

B R E V E T   D '   I N V E N T I O N

Société Anonyme dite :   N A P H T A C H I M I E

Enduits de surfacage pour sols

CONVENTION INTERNATIONALE : Demande de brevet déposée en  
France, en date du 16 janvier 1975, sous le n° 75 01 223  
au nom de la demanderesse

L'invention, qui résulte des travaux de Monsieur  
Claude BOVIS et de Monsieur Alain GIBIER-RAMBAUD, concerne des  
enduits de polyuréthane destinés à être appliqués sur des sols  
à caractère plastique, notamment sur des revêtements bitumineux,  
5   tels que des revêtements de stades, de pistes d'athlétisme ou  
de tous autres sols à usage sportif.

Il est connu d'appliquer, sur des revêtements de  
sol bitumineux, un enduit constitué d'un latex de polychloroprène,  
pouvant contenir des charges minérales et du caoutchouc granu-  
10   lulé, afin d'améliorer la souplesse et la résistance à l'usure

91

des revêtements. Cependant, ces enduits sont assez peu durables, du fait de leur faible résistance à l'abrasion. Ils manifestent, en outre, une tendance à se fissurer lorsque le support sur lequel ils sont appliqués se déplace localement, en raison du caractère plastique de ce support.

Il a, maintenant, été trouvé qu'il était possible de réaliser des enduits de polyuréthane qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Les enduits selon l'invention sont, essentiellement, constitués de résines du type polyuréthane, préparées à partir de polyisocyanates organiques, de composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile par molécule et de composés ne possédant qu'un atome d'hydrogène mobile par molécule.

Les composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile par molécule sont constitués, de préférence, par des polyols, du type polyéther-polyol ou du type polyester-polyol possédant, en moyenne, de deux à six groupements hydroxyle par molécule et un poids équivalent, compris entre 500 et 5000. Le poids équivalent est égal au quotient du poids moléculaire moyen par le nombre moyen de fonctions hydroxyle existant par molécule. Les polyéthers-polyols sont, généralement, préparés par polyaddition d'oxyde de propylène et, éventuellement, d'oxyde d'éthylène sur un composé possédant de deux à six atomes d'hydrogène mobile, tels que des polyalcools, des polyamines ou des aminoalcools. Les polyesters-polyols sont, généralement, obtenus par estérification de polyacides, tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique et/ou d'anhydrides de polyacides, tels que l'anhydride maléique ou l'anhydride phtalique, avec un excès de polyalcools tels que l'éthylèneglycol, les polyéthylèneglycols, le propylèneglycol, les polypropylèneglycols, le glycérol ou le sorbitol.

Les composés ne comportant qu'un atome d'hydrogène mobile par molécule sont, de préférence, constitués par des composés possédant un poids moléculaire compris entre 200 et 6000 et comportant un atome d'hydrogène mobile inclus dans un groupe-

91

ment hydroxyle ou dans un groupement amine secondaire. Ces composés peuvent, par exempl , être choisis parmi des alcools gras ou des amines secondaires grasses ou résulter de la polyaddition d'oxydes d'alcoylène tels que l'oxyde de propylène et, éventuel-  
5 lement, l'oxyde d'éthylène, sur des alcools ou des amines secondaires, tels que l'éthanol ou la diéthylamine.

Les composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile et les composés ne possédant qu'un atome d'hydrogène mobile sont mis en oeuvre, dans la préparation des enduits selon  
10 l'invention, en proportions telles que le rapport entre le nombre des atomes d'hydrogène mobile des composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile et celui des atomes d'hydrogène mobile des composés ne possédant qu'un atome d'hydrogène mobile, soit compris entre 1 et 20 et, de préférence, entre 2 et 12.

15 Les polyisocyanates organiques mis en oeuvre dans le procédé de l'invention sont choisis parmi les polyisocyanates aromatiques tels que le tolylène-diisocyanate couramment appelé TDI et utilisé commercialement sous la forme de mélange des isomères 2-4 et 2-6, les mélanges les plus fréquents contenant 80%  
20 en poids ou 65% en poids de l'isomère 2-4, le diphénylméthane-4, 4'-diisocyanate, couramment appelé MDI et les polyphényl-polyméthylène-polyisocyanates, quelquefois désignés par la marque "PAPI". Le TDI et le MDI peuvent également être utilisés sous une forme brute ; le TDI brut est constitué par le produit de la réaction  
25 du phosgène sur la tolylènediamine brute contenant divers isomères et des amines condensées, tandis que le MDI brut résulte de la condensation du phosgène sur le produit non purifié de la réaction entre l'aniline et le formaldéhyde. Afin d'éviter les inconvénients dus à la volatilité relativement importante du tolylène-  
30 diisocyanate, il est préférable, lorsque ce polyisocyanate est utilisé, de le mettre en oeuvre sous la forme d'un prépolymère obtenu par réaction de tolylène-diisocyanate et d'une quantité inférieure à la quantité stoechiométrique de composés comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène mobile tels que définis ci-  
35 dessus.

91

Ces composés, comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène mobile et les polyisocyanates organiques, sont mis en oeuvre, dans la préparation des enduits selon l'invention, en proportions telles que le rapport des groupements isocyanate  
5 aux atomes d'hydrogène mobile soit compris entre 0,90 et 1,20.

Les enduits selon l'invention peuvent, également, contenir des charges, notamment de la craie en poudre fine ou du kaolin broyé, ainsi que des pigments, tels que des pigments d'oxyde de fer rouge, en proportions pouvant atteindre 60% en  
10 poids de l'ensemble de l'enduit.

Ces enduits peuvent également contenir des déshydratants, tels que des tamis moléculaires d'environ 4 Angströms d'ouverture de pore, ainsi que des catalyseurs de réticulation des groupements isocyanate, notamment des composés organiques de  
15 métaux, tels que des composés organiques de l'étain, ou des amines, particulièrement des amines tertiaires. Les enduits peuvent également contenir jusqu'à 15% en poids de plastifiants, tels que des huiles pétrolières aromatiques, des esters comme le dioctylphtalate ou des paraffines chlorées.

20 Les enduits selon l'invention sont, de préférence, préparés juste avant leur application, à partir de deux composants contenant, séparément, d'une part, les composés comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène mobile et, d'autre part, les polyisocyanates organiques ou les prépolymères mentionnés ci-dessus.

25 Les enduits selon l'invention peuvent être appliqués de différentes manières, selon la nature du support à recouvrir. L'application peut être faite directement, lorsque le support est, à la fois, sec et peu poreux. Dans le cas contraire, il est préférable d'appliquer, au préalable, sur le support, un  
30 primaire d'accrochage ; ce dernier est, de préférence, un primaire du type polyuréthane, qui peut être préparé comme les enduits de l'invention, à partir de polyisocyanates organiques, de composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile et de composés possédant un seul atome d'hydrogène mobile. Lorsque le support  
35 est fissuré, il peut être utile d'appliquer, au préalable, un

91

bouche-pores qui peut, avantageusement, être constitué par un enduit selon l'invention, dont la viscosité a été accrue au moyen d'agents épaississants, tels que des silices fines, du kaolin, de l'amiante, de l'huile de ricin hydrogénée ou de la

5 poudre de caoutchouc. L'application des enduits est réalisée selon les méthodes habituelles, par exemple au moyen d'une truelle puis par lissage à la règle, en une couche de un à dix millimètres d'épaisseur. Afin d'augmenter la rugosité des enduits, il est possible de répandre, sur leur surface, avant

10 qu'ils ne soient entièrement polymérisés, des granules de caoutchouc ; ceux-ci sont, avantageusement, constitués par du caoutchouc de polyuréthane déchiqueté en granules de un à cinq millimètres de dimension. Les granules sont partiellement immergés dans l'enduit, de manière qu'environ la moitié de leur

15 surface soit enrobée par de l'enduit. Il est possible, finalement, d'appliquer une peinture de revêtement sur les enduits de l'invention. Cette peinture est, de préférence, du type polyuréthane ; elle peut être préparée, comme les enduits de la présente invention, à partir de polyisocyanates organiques, de com-

20 posés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile et de composés ne comportant qu'un seul atome d'hydrogène mobile.

Les enduits selon l'invention présentent l'avantage de se comporter comme des élastomères, sous de faibles contraintes d'allongement, par exemple inférieures à  $10 \text{ daN/cm}^2$  ;

25 ces déformations sont réversibles et de caractère élastique. Au delà, les enduits se comportent comme des matières plastiques, une faible augmentation de la contrainte d'allongement provoquant un fort allongement des enduits. Cette propriété permet aux enduits d'accompagner le support dans ses déplacements, sans se fis-

30 surer, tout en ne fluant pas sous les charges auxquelles ils sont normalement soumis. Ces enduits présentent, de plus, une excellente tenue aux intempéries et à l'usure.

#### Exemple 1 : Préparation de l'enduit :

On prépare un enduit à deux composants constitués,

35 respectivement :

91

	<u>Composant A</u>	Parties en poids
5	- Polyéther-triol obtenu par polyaddition d'oxyde de propylène sur du glycérol, de poids équivalent 1000, calculé d'après l'indice d'hydroxyle	30,0
	- Polyéther-monoalcool obtenu par polyaddition d'oxyde de propylène sur du n-butanol, de poids moléculaire 1000 calculé d'après l'indice d'hydroxyle	10,0
10	- Craie en poudre	54,8
	- Pigment d'oxyde de fer rouge	3,0
	- Tamis moléculaire de 4 Angströms	2,0
	- Dilaurate de dibutylétain	0,2
		-----
15		100,0

- Composant B
- Prépolymère de polyuréthane, obtenu par addition de 15 parties en poids de TMI 80/20 et de 8,5 parties en poids du polyéther-triol cité ci-dessus. Ce prépolymère contient 3,5% en poids de groupements NCO libres.

- Application :
- Au moment de l'application, on mélange, à l'aide d'un malaxeur à pales, cent parties en poids du composant A et cinquante parties en poids du composant B. On applique 5 kg par m<sup>2</sup> de ce mélange, au moyen d'une truelle, puis on l'étale, à la règle, sur une surface constituée d'un enrobé bitumineux non fissuré. Après trente minutes, on projette, sur la surface de l'enduit encore mou, 2 kg par m<sup>2</sup> de granulés de caoutchouc de polyuréthane, de 3 à 5 mm de dimensions. La polymérisation est pratiquement terminée après trois à cinq heures, à 20° C.

- Propriétés mécaniques de l'enduit obtenu :
- Dureté, selon la norme NF T 46003 : 45 DIDC (degrés internationaux de dureté du caoutchouc)
  - Allongement à la rupture selon la norme NF T 46002 : 290%
  - Résistance à la rupture selon la norme NF T 46002 : 11 daN/cm<sup>2</sup>



- Module d'élasticité à 100% d'allongement :  $9 \text{ daN/cm}^2$
- Adhérence sur l'enrobé bitumineux de l'enduit :  $4 \text{ daN/cm}^2$

Les propriétés rhéologiques sont représentées, sur le graphique annexé, par la courbe de traction 1. Sur cette courbe, A représente les allongements en pourcents et R représente les contraintes d'allongement en  $\text{daN/cm}^2$ . Il apparaît nettement que l'enduit selon l'invention présente une zone de déformation élastique jusqu'à un allongement d'environ 100% et une zone de déformation plastique entre environ 100 et 290% d'allongement, dans cette dernière zone; la contrainte d'allongement varie peu (d'environ 9 à  $11 \text{ daN/cm}^2$ ).

Ces propriétés mécaniques sont presque entièrement conservées après un vieillissement accéléré de l'enduit, pendant deux mille heures, dans un appareil Weatheromatic à lampe au xénon de 6000 W.

Exemple 2 (donné à titre comparatif)

On prépare un composant C à partir des constituants suivants (parties en poids) :

	- Polyéther-triol du composant A	40,0
20	- Craie en poudre	54,8
	- Pigment d'oxyde de fer rouge	3,0
	- Tamis moléculaire de 4 Angströms	2,0
	- Dilaurate de dibutylétain	0,2
		-----
25		100,0

On opère ensuite comme dans l'Exemple 1, en remplaçant le composant A par le composé C. L'enduit obtenu possède les propriétés physiques suivantes :

- Résistance à la rupture selon la norme NF T 46002 :  $13 \text{ daN/cm}^2$
- 30 - Allongement à la rupture selon d° : 110%
- Module d'élasticité à 100% d'allongement :  $12,5 \text{ daN/cm}^2$

Les propriétés rhéologiques de cet enduit sont représentées également, sur le graphique annexé, par la courbe de traction 2. On observe que l'enduit préparé sans polyéther-monoalcool ne présente pratiquement pas de zone de déformation plastique et

*g*

que son allongement à la rupture est seulement de 110 %.

# REVEN DICATION S

.....

- 1.- Enduits pour revêtements de sols, notamment pour revêtements de sols à usage sportif, caractérisé par le fait qu'ils sont essentiellement constitués de résines du type polyuréthane préparées à partir de polyisocyanates organiques, de composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile par molécule et de composés ne possédant qu'un atome d'hydrogène mobile par molécule.
- 2.- Enduits pour revêtements de sols selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont préparés, en tant que composés possédant par molécule plusieurs atomes d'hydrogène mobile, à partir de polyols possédant en moyenne 2 à 6 groupements hydroxyle par molécule et un poids équivalent compris entre 500 et 5000.
- 3.- Enduits pour revêtements de sols selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont préparés, en tant que composés ne possédant par molécule qu'un atome d'hydrogène mobile, à partir de mono-alcools ou d'amines secondaires possédant un poids moléculaire compris entre 200 et 6000.
- 4.- Enduits pour revêtements de sols selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont préparés à partir de composés possédant par molécule plusieurs atomes d'hydrogène mobile et de composés ne possédant par molécule qu'un seul atome d'hydrogène mobile, ces composés étant mis en oeuvre, l'un par rapport à l'autre, dans une proportion telle que le rapport, entre le nombre des atomes d'hydrogène mobile des composés possédant plusieurs atomes d'hydrogène mobile et celui des atomes d'hydrogène mobile des composés ne possédant qu'un atome d'hydrogène mobile, soit compris entre 1 et 20 et, de préférence, entre 1 et 12.
- 5.- Enduits pour revêtements de sols selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont préparés à partir

91

d polyisocyanates organiques, de composés possédant par molécule plusieurs atomes d'hydrogène mobile et de composés ne possédant par molécule qu'un atome d'hydrogène mobile, ces constituants étant mis en oeuvre en proportions telles que le rapport en  
5 nombre des groupements isocyanates aux atomes d'hydrogène mobile soit compris entre 0,90 et 1,20. 91

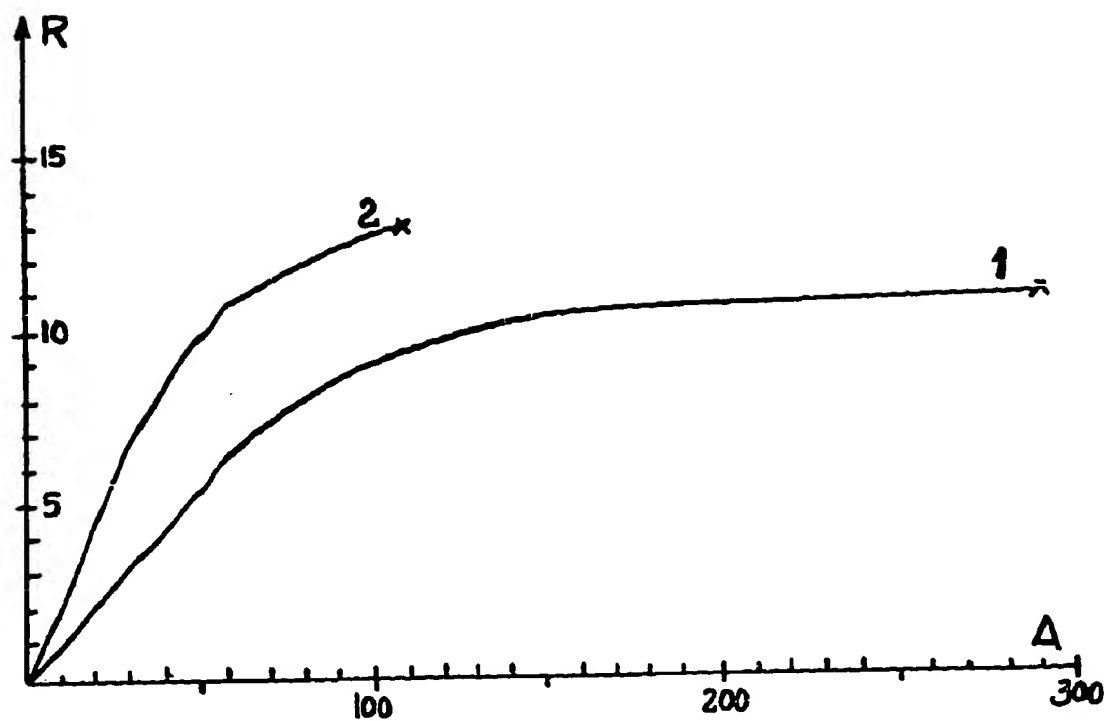
BRUXELLES, 1e /6 Janvier 1976

Par Procuration de la S.A. dite:  
N A P H T A C H I M I E

*Relu*

Société Anonyme dite : NAPHTACHIMIE

A 75008 PARIS (France)



Bruxelles, le 16 janvier 1976.

Par pon. Société Anonyme dite : NAPHTACHIMIE.

*G. d'Allet*